

全二维气相色谱法测定柴油和生物柴油混合燃料中7种脂肪酸甲酯含量

林海¹, 关剑锋², 毛容妹², 余建龙², 李丹^{2*}, 李展江¹

(1. 湛江出入境检验检疫局, 广东 湛江 524022;

2. 广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广东 广州 510623)

摘要:建立了全二维气相色谱法测定柴油和生物柴油混合燃料中7种常见脂肪酸甲酯(月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、软脂酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯)含量的方法。采用外标法定量,7种脂肪酸甲酯的标准曲线的线性相关系数 r 为 0.999 13 ~ 0.999 97, 检出限为 2.2 ~ 5.2 mg, 加标回收率在 92.0% ~ 104.0% 之间, 相对标准偏差为 2.3% ~ 4.7% ($n=8$)。方法操作简单、快速、重复性好, 适用于柴油和生物柴油混合燃料中脂肪酸甲酯的测定。

关键词:全二维气相色谱法; 柴油和生物柴油混合燃料; 脂肪酸甲酯

中图分类号: 0656.31

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0188-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.02.049

Determination of seven fatty acid methyl esters in diesel-biodiesel blend fuel by comprehensive two-dimensional gas chromatography

LIN Hai¹, GUAN Jian-feng², MAO Rong-mei², YU Jian-long², LI Dan^{2*}, LI Zhan-jiang¹

(1. Zhanjiang Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Zhanjiang 524022, China; 2. Inspection & Quarantine Technology Center of Guangdong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China)

Abstract: A method for determination of seven familiar fatty acid methyl ethers in diesel-biodiesel blend fuel is established by comprehensive two-dimensional gas chromatography. With external standard quantitative method, the correlation coefficients for seven familiar fatty acid methyl esters are detected as 0.999 13 - 0.999 97 with detection limits of 2.2 - 5.2. The spiked recoveries are around 92.0% - 104.0%. The relative standard deviations ($n=8$) are 2.3% - 4.7%. This method is simple, rapid and accurate, which can be applied to determining the fatty acid methyl ester in diesel-biodiesel blend fuel.

Key words: comprehensive two-dimensional gas chromatography; diesel-biodiesel blend fuel; fatty acid methyl ether

生物柴油通常是由动植物油脂与甲醇经酯交换反应得到的脂肪酸酯^[1], 可直接与柴油按任意比例调兑后使用^[2]。目前纯生物柴油中脂肪酸甲酯含量的测定主要是一维气相色谱法^[3-7], 但生物柴油与石化柴油混合后组分变得极为复杂, 若再以一维色谱法进行分析, 很难达到目标物与基体充分分离的目的, 难以准确定量。

全二维气相色谱因其分辨率高, 峰容量大, 灵敏度比一维色谱提高 20 ~ 50 倍, 分析时间可大大缩短, 定性可靠性也比一维 GC 大大增强^[8]。笔者采用全二维气相色谱法测定柴油和生物柴油混合燃料中的脂肪酸甲酯含量, 能实现目标物与柴油基体的有效分离, 从而准确测定柴油中脂肪酸甲酯的含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

全二维气相色谱仪: Pegasus 4D 型, 美国 LECO

公司生产; 色谱柱: HP-INNOWax 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, DB-17HT 2 m × 0.1 mm × 0.1 μm。脂肪酸甲酯标准品: 月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、软脂酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯(美国 NU-CHENK 公司生产); 正己烷(分析纯, 广州试剂厂生产)。

1.2 标准溶液

分别取 7 种脂肪酸甲酯标准品约 0.5 mL 置于 10 mL 容量瓶中, 准确记录各物质的质量, 用正己烷溶解并定容至 10 mL。然后用正己烷逐级稀释, 得到质量浓度分别为 50、100、200、500、1 200 mg/L 的标准工作溶液。

1.3 色谱条件

色谱柱: 一维: HP-INNOWax, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm; 二维: DB-17HT, 2 m × 0.1 mm × 0.1 μm。柱温: 一维柱温初始为 150℃, 保留 1 min, 以 10℃/min 程序升温至 250℃, 保持 10 min; 二维柱温初始为 160℃, 保留 1 min, 以 10℃/min 程序升温至 250℃,

收稿日期: 2015-11-06

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2013IK004, 2013IK003)

作者简介: 林海(1981-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事石油产品检测, 0759-3188152, linhai117@126.com; 李丹(1973-), 男, 硕士, 研究员, 研究方向为色谱与质谱分析, 通讯联系人, macroground@126.com。

保持 10 min。调制解调器:调制周期为 5 s,热吹时间为 0.8 s,冷吹时间为 1.7 s。进样口温度:250℃。检测器温度:260℃。载气:高纯氮,流量为 1.0 mL/min,恒流模式。进样方式:分流进样,分流比为 50:1,进样量为 1 μ L。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

考察了丙酮、二氯甲烷和正己烷 3 种实验室常用的有机溶剂。结果发现,用丙酮作溶剂时,对样品的溶解能力较差,无法与生物柴油样品完全相容;二氯甲烷和正己烷都能很好地与样品及 7 种脂肪酸甲酯相容,由于正己烷的毒性较二氯甲烷相对较低,因此综合考虑,选择正己烷作稀释溶剂。

2.2 色谱柱的选择

二维色谱通常选择 2 种不同极性的色谱柱,分别作为第一维和第二维分离柱。本实验中,比较了 2 种不同的色谱柱组合:①第一维为非极性的 HP-5 柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),第二维为中等极性的 DB-17HT 柱;②第一维为强极性的 HP-INNOWax 柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),第二维为中等极性的 DB-17HT 色谱柱。

从二者对 7 种脂肪酸甲酯的分离情况来看,组合①对硬脂酸甲酯、油酸甲酯和亚油酸甲酯无法达到基线分离;而组合②则对全部 7 种目标物都能实现很好的分离,因此选择组合②作为分离柱。

2.3 调制周期的优化

对添加了生物柴油基体的 7 种脂肪酸甲酯标准溶液进行二维色谱条件优化。根据样品中生物柴油基体与目标物之间的分离度、目标物的峰形、响应值等多方面综合考虑,得到的最优条件为:调制周期为 5 s,热吹时间为 0.8 s,冷吹时间为 1.7 s。

优化后的标准溶液全二维气相色谱图如图 1 所示。



1—月桂酸甲酯;2—肉豆蔻酸甲酯;3—棕榈酸甲酯;
4—硬脂酸甲酯;5—油酸甲酯;6—亚油酸甲酯;7—亚麻酸甲酯

图 1 标准溶液的全二维气相色谱图

2.4 工作曲线及检出限

对标准工作溶液进行分析,结果表明,7 种目标化合物在 50 ~ 1 200 mg/L 的浓度范围内具有良好的线性,相关系数可以达到 0.999 以上。对质量浓度为 10 mg/L 的混合标准溶液进行检测,分别按 3 倍和 10 倍信噪比计算各目标物的方法检出限和定量限。结果如表 1 所示。

表 1 7 种常见脂肪酸酯类含量和峰面积的
回归方程、相关系数及检出限

峰号	目标物	回归方程	相关系数 R	检出限/ (mg·kg ⁻¹)	定量限/ (mg·kg ⁻¹)
1	月桂酸甲酯	$y = +563921x + 323509$	0.99993	5.2	100
2	肉豆蔻酸甲酯	$y = +571581x + 1.33573e + 007$	0.99917	3.7	100
3	软脂酸甲酯	$y = +612423x + 784695$	0.99991	3.6	100
4	硬脂酸甲酯	$y = +548252x + 2.98147e + 006$	0.99967	2.2	100
5	油酸甲酯	$y = +607405x + 7.55536e + 006$	0.99969	3.6	100
6	亚油酸甲酯	$y = +631057x + 4.62074e + 006$	0.99997	3.6	100
7	亚麻酸甲酯	$y = +514042x + 4.06571e + 006$	0.99913	3.6	100

2.5 加标回收试验

向实际样品中定量添加 3 个不同浓度水平的标准溶液,进行加标回收实验,结果如表 2 所示。由表 2 可见,7 种生物柴油标准溶液的回收率在 92.0% ~ 104.0% 之间,定量结果准确可靠。

表 2 加标回收实验结果

加标量/mg	目标物	月桂酸甲酯	肉豆蔻酸甲酯	软脂酸甲酯	硬脂酸甲酯	油酸甲酯	亚油酸甲酯	亚麻酸甲酯
2.5	测得量/mg	2.4	2.3	2.5	2.2	2.4	2.6	2.4
	回收率/%	96.0	92.0	100.0	92.0	96.0	104.0	96.0
12.5	测得量/mg	12.3	12.4	12.5	12.8	12.7	11.9	12.2
	回收率/%	98.4	99.2	100.0	102.4	101.6	95.2	97.6
30.0	测得量/mg	30.1	30.5	29.5	28.9	29.8	30.7	31.0
	回收率/%	100.3	101.7	98.3	96.3	99.3	102.3	103.3

2.6 精密度试验

对脂肪酸甲酯质量分数分别为 50、100、600、1 000 mg/kg 的标准溶液进行精密度试验,平行测定 8 次,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,4 个质量分数梯度的 7 种生物柴油成分的相对标准偏差在 2.3% ~ 4.7% 之间,表明该方法的精密度良好。

表3 精密度试验结果(n=8)

目标物	样品	测试结果/(mg·kg ⁻¹)								平均值/ (mg·kg ⁻¹)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7	8		
1	1	50.6	48.6	49.8	49.6	48.5	52.3	49.9	52.8	50.3	3.1
	2	97.4	103.5	96.5	103.5	100.1	99.5	100.1	97.4	99.2	3.6
	3	622.1	611.5	594.2	588.4	566.5	574.5	611.2	619.1	598.4	3.5
	4	986.5	989.6	1102.1	1001.6	988.9	1034.6	978.8	982.1	1008.0	4.2
2	1	50.1	47.6	49.5	50.2	48.9	51.2	53.6	51.2	50.3	3.6
	2	96.5	97.5	99.2	97.7	103.8	102.1	100.2	96.5	99.3	2.6
	3	585.2	606.2	635.4	586.2	576.4	614.2	602.1	613.2	602.4	3.2
	4	1100.1	986.5	990.5	978.6	1025.3	1064.5	978.6	968.8	1011.6	4.7
3	1	48.6	49.2	50.2	51.2	47.6	46.9	52.1	51.1	49.6	3.7
	2	96.8	99.8	100.2	98.6	97.7	99.5	104.2	96.8	99.0	2.8
	3	599.4	565.4	599.4	612.1	625.4	588.6	620.2	566.1	597.1	3.8
	4	1112.2	1002.3	998.9	978.1	1006.5	982.5	989.7	976.8	1005.9	4.4
4	1	51.2	49.5	48.6	47.8	49.5	50.1	52.6	53.1	50.3	3.7
	2	99.5	99.6	102.1	100.3	97.7	105.1	99.1	99.5	100.4	2.3
	3	576.5	601.2	631.5	577.8	611.1	598.4	588.7	588.4	596.7	3.1
	4	1041.2	998.6	987.6	1023.5	1011.5	1101.1	976.8	978.8	1014.9	4.1
5	1	47.7	48.6	50.2	48.9	47.7	50.2	47.2	53.2	49.2	4.0
	2	97.5	100.2	98.5	96.4	102.1	99.4	105.6	97.5	99.8	2.9
	3	631.2	598.2	612.5	600.3	578.6	600.4	577.8	632.1	603.9	3.4
	4	997.8	990.5	1101.4	1002.8	987.8	978.4	1002.5	1022.1	1010.4	3.9
6	1	49.6	48.6	49.8	50.2	51.6	48.9	47.5	52.1	49.8	3.1
	2	101.2	96.5	99.8	98.7	104.5	101.1	99.4	101.2	100.3	2.3
	3	584.5	594.6	612.2	632.5	576.5	601.2	587.6	574.9	595.5	3.3
	4	972.1	1025.4	977.8	1103.1	979.8	970.4	1025.4	973.5	1003.4	4.6
7	1	49.7	50.2	46.5	50.2	52.2	49.9	46.8	49.6	49.4	3.8
	2	96.8	98.5	100.9	99.3	101.6	102.1	105.1	96.8	100.5	2.5
	3	632.4	625.4	605.2	589.6	597.1	598.6	603.5	574.1	603.2	3.1
	4	988.7	1001.2	1012.5	973.5	1109.1	978.4	989.5	1003.9	1007.1	4.3

2.7 实际样品的测定

采用本方法对56个柴油和生物柴油混合燃料进行检测,脂肪酸甲酯质量分数在4.8%~19.8%之间。某生物柴油样品的二维色谱图如图2所示。

参考文献

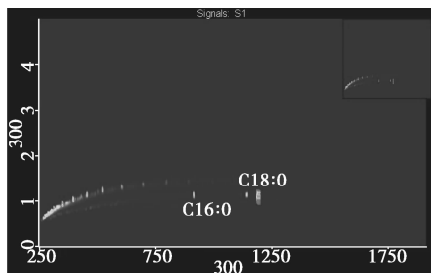


图2 某生物柴油样品的全二维色谱图

3 结论

全二维色谱法是一种分离能力非常强的技术手段,能够非常高效地分离像柴油和生物柴油混合燃料这样非常复杂体系中的目标化合物,并实现准确性,避免出现假阳性结果。

应用全二维色谱技术测定柴油和生物柴油混合燃料中的脂肪酸甲酯含量,样品无需进行复杂的前处理即可直接上机检测,分析速度快,操作简便,结果准确,能较好地满足生产企业和相关检测机构的实际工作需要。

[1] 胡徐腾. 液体生物燃料:从化石到生物质[M]. 北京:化学工业出版社,2013:254-256.

[2] 林海,李春雄,林静,等. 顶空-气相色谱法测定B-100生物柴油中游离甲醇含量[J]. 分析测试技术与仪器,2015,21(3):153-157.

[3] British Standards Institution. Fat and oil derivatives-fatty acid methyl esters (fame)—determination of ester and linolenic acid methyl ester contents: EN 14103:2011[S]. London: BSI Group Headquarters,2011:4.

[4] ASTM Institution. Standard test method for determination of total monoglycerides, total diglycerides, total triglycerides, and free and total glycerin in b-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography: ASTM D6584-13e1[S]. west conshohochen, United States: ASTM Intitution,2014:3.

[5] 国家质检总局,标准化委员会. 中间馏分油中脂肪酸甲酯含量的测定红外光谱法:GB/T 23801—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009:6.

[6] 张琪,张继龙,王会光. 气相色谱外标法测定生物柴油中的酯类组分[J]. 现代化工,2013,33(8):134-138.

[7] 李长秀,唐忠,杨海鹰. 气相色谱法测定生物柴油样品中脂肪酸甲酯和脂肪酸甘油酯的含量[J]. 分析测试学报,2005,24(5):66-68.

[8] 朱书奎,邢钧,吴采樱. 全二维气相色谱的原理、方法及应用概述测定[J]. 分析科学学报,2005,21(3):332-334.

[9] 曾建立,杜泽学,陈艳凤. 气相色谱分析未衍生化脂肪酸及其甲酯[J]. 石油炼制与化工,2012,43(7):104-110. ■